

LUMINESCENT SCREEN MADE FROM LUMINESCENT NITRIDE

Patent application number: JP60-206889

Publication date: 1985-10-18

Inventor: POPMA THEO, JOHAN AUGUST

Applicant: PHILIPS NV

Classification:

- international: C09K11/64; H01J29/20; H01J61/44

- european: C09K11/30D; C09K11/36D; C09K11/44J; C09K11/46D

Application number: JP19850036681 19850227

Priority number(s): NL19840000660 19840301

Abstract not available for JP60-206889

Abstract of corresponding document: EP0155047

A luminescent screen provided with a luminescent oxynitride according to the formula $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}\text{A}_y$, in which A represents at least one activator from the group Cu, Ag, Zr, Mn, In, Bi and the lanthanides. Up to 75 mol.% of the Al can be replaced by B and/or Ga, whereas $y \leq x \leq 4.5$ and $0.01 \leq y \leq 1.5$.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-206889

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)10月18日

C 09 K 11/64
H 01 J 29/20
61/447215-4H
6680-5C
6722-5C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 発光窒化物からなる発光スクリーン

⑯ 特 願 昭60-36681

⑰ 出 願 昭60(1985)2月27日

優先権主張 ⑱ 1984年3月1日 ⑲ オランダ(NL) ⑳ 8400660

㉑ 発 明 者 テオ・ヨハン・アウフ オランダ国7531 ハーカー エンスヘデ ヴァールウエル
スト・ボブマ クホルスト25

㉒ 出 願 人 エヌ・ペー・フィリッ オランダ国5621 ペーアー アインドーフエン フルーネ
ブス・フルーイランベ ヴアウツウエツハ1
ンフアブリケン

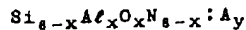
㉓ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 発光窒化物からなる発光スクリーン

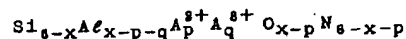
2. 特許請求の範囲

1. 窒化物として、式：



(式中、AはAlを置換するGa, Ag, Zr, Mn, In, B³⁺およびランタニドからなる群から選択した少なくとも1種の活性剤元素を示し、およびAlの75モル%までをBおよび/またはGaで置換できる)で表わされ、 $y \leq x \leq 4.5$ および $0.01 \leq y \leq 1.5$ の要件を満たしたオキシ窒化物を用いたことを特徴とする発光窒化物からなる発光スクリーン。

2. オキシ窒化物を式：



(式中、A³⁺はMn, Zrおよび二価のランタニドからなる群から選択した少なくとも1種

の活性剤元素を示し、およびA³⁺はIn, B³⁺および三価のランタニドからなる群から選択した少なくとも1種の活性剤元素を示す)で表わされ、

$$0.01 \leq x \leq 4.5, \quad 0.01 \leq p+q \leq 1.5,$$

$0 \leq p \leq 1.5$ および $0 \leq q \leq 1.5$ の要件を満たした窒化物とした特許請求の範囲第1項記載の発光スクリーン。

3. オキシ窒化物はタンアロン結晶構造を有する特許請求の範囲第1または2項記載の発光スクリーン。

4. 要件として $1 \leq x \leq 4$ または $0.05 \leq p+q \leq 0.50$ を満たした特許請求の範囲第1または2項記載の発光スクリーン。

5. 要件として $1 \leq x \leq 4$ および $0.05 \leq p+q \leq 0.50$ を満たした特許請求の範囲第3または4項記載の発光スクリーン。

6. $p=0$ およびA³⁺は三価のランタニドの少なくとも1種の元素を示す特許請求の範囲第

8, または 6 項記載の発光スクリーン。

8. 発明の詳細な説明

本発明は発光窒化物を有する発光スクリーンに関する。

発光材料に関する広範囲にわたる文献には、多数の材料が記載されており、発光窒化物は付随的に見出されている。ドイツ特許第 789,890 号明細書にはマンガン・活性化窒化アルミニウム (AlN) が記載されている。文献「Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.」17(8), 1481~5 (1981) にはランタニドで活性化した窒化シリコン マグネシウム ($MgSiN_2$) が記載されている。この発光窒化物は、例えば放電灯または陰極線管の発光スクリーンに、実際に利用されていない。

本発明の目的は極めて安定な結晶格子を有する新規な発光材料および適当な活性剤元素からなる発光スクリーンを提供することである。

本発明の発光窒化物からなる発光スクリーンは、窒化物として式 $Si_{1-x}Al_xO_xN_{8-x}:Ay$ (式中、A は Al を置換する Os, Ap, Zr, Mn, In, Bi および

ることができる ($x \leq 4.5$)。これより高い Al 含有量では、もはやシアロン結晶構造が得られない。更に、シアロンにおいて、Al を B および Ga で大体 75 モル % まで置換することができる。これ以上の B および Ga 含有量は、シアロン構造を失い、かつ発光効率を著しく低下するために用いることができない。発光オキシ窒化物における活性剤含有量 y は上述する規定の範囲で選択する。y の数値が 0.01 以下では、励起エネルギーの吸収があまり小さくなり、これに対して y の数値が 1.5 以上では発光効率が集中急冷 (concentration quenching) により低下する。

本発明の発光スクリーンにおける発光オキシ窒化物は紫外線により、電子によりまたは X-線により十分に励起することができる。放射する輻射線は活性剤として用いる元素で特徴づけられる。それ故、例えば発光オキシ窒化物を用いるキャリヤーからなるスクリーンは放電灯、陰極線管および X-線スクリーンに有利に用いることができる。

本発明の発光スクリーンの大きい利点は使用す

ランタニドからなる群から選択した少なくとも 1 種の活性剤元素を示し、および Al の 75 モル % までを B および / または Ga で置換できる) で扱われ、 $y \leq x \leq 4.5$ および $0.01 \leq y \leq 1.5$ の要件を満たしたオキシ窒化物 (oxynitride) を用いたことを特徴とする。

Si および Al のオキシ窒化物は上述する活性剤元素に対して優れたホスト格子 (host lattices) を形成することは確められている。これらのオキシ窒化物格子はそれ自体知られている («Sol.» 11, 1185~58 (1978))。Si-Al-O-N 系の材料はシアロン (sialon) と命名されている。このシアロンは耐熱セラミック材料である。また、このシアロンは Si を Al に、および N を O に同時に置換することにより窒化珪素 (Si_3N_4) から形成される。 Si_3N_4 の構造と同様に (α 相および β 相において生ずる)、シアロンは α および β 構造の状態で生ずる。このために、 α シアロンおよび β シアロンとして示されている。上記式から明らかのように、Si の大体 75 モル % を Al で置換す

るオキシ窒化物が極めて安定であることである。このために、実際に、高温および高励起エネルギー密度を受けることができる。勿論、この事は、例えば重負荷放電灯および重負荷陰極線管において重要である。また、発光オキシ窒化物は O : N 比によりホスト格子の吸収端および活性剤中心の吸収バンドをある制限内に調節できる利点を有する。それ故、与えられた用途において使用する励起に対してある適用を得ることができる。

活性剤元素 A が三価でない場合、Al を A で置換する場合には、その割合を O : N 比を適当に調節することによつて補償する。二価および ^{または}三価の活性剤を含有する発光オキシ窒化物が好ましい。このために、本発明の発光スクリーンは、

式 $Si_{1-x}Al_xO_xN_{8-x-p-q}A_p^{2+}A_q^{3+}O_{x+p}N_{8-x-p}$ (式中、 A^{2+} は Mn, Zr および二価ランタニドからなる群から選択する少なくとも 1 種の活性剤元素を示し、および A^{3+} は In, Bi および三価ランタニドからなる群から選択する少なくとも 1 種の活性剤元素

を示す)で表わされ、かつ $0.01 \leq x \leq 4.5$, $0.01 \leq p+q \leq 1.5$, $0 \leq p \leq 1.5$ および $0 \leq q \leq 1.5$ の要件を満たすオキシ窒化物を用いるのが好ましい。

一般に、最大効率 β シアロン結晶構造を有するオキシ窒化物からなる発光スクリーンによつて得ることができる。このために、このスクリーンが好ましい。

発光スクリーンが、 $1 \leq x \leq 4$ を満たし、かつ活性剤含有量を 0.05 以上とし、しかも 0.50 以下とする、すなわち $0.05 \leq y \leq 0.50$ または $0.05 \leq p+q \leq 0.50$ を満たすオキシ窒化物を含有する場合に、最適な結果を得ることができる。

本発明の発光スクリーンの好適な例では、活性剤元素を 1 種または 8 種以上の三価のランタニドにする。これらの活性剤によつて、実際使用にもつとも適当な放射を得ることができる。

一般に、発光オキシ窒化物は高温で固相反応により得ることができる。それ故、極めて純粋な出発材料(例えば Si_3N_4 , Al_2O_3 および AlN)を使

用する。反応は、例えば中性または弱還元雰囲気中 $1800 \sim 1800^\circ\text{C}$ の範囲の温度で数時間にわたつて行う。

次に本発明を本発明の発光スクリーンに適當な多数の発光オキシ窒化物についての例を挙げて説明する。

実施例 1

混合物を次に示す成分から作つた：

Si_3N_4	0.7014 g
Al_2O_3	0.4888 g
AlN	0.2050 g
Tb_2O_3	0.0561 g
CeO_2	0.2065 g

上記混合物を手で圧縮して小球体にした。この小球体を炉内の Al_2O_3 りつばで 1850°C の温度で 8 時間にわたり加熱した。加熱中、炉内に純粋窒素(1 ppm 以下の酸素濃度)の流れ(100 cc/分)を通して、炉内を中性雰囲気に維持した。冷却後、生成物を粉碎した。得られた粉末は式 $\text{Si}_3\text{Al}_{2.7}$

$\text{Ce}_{0.24}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_3$ に相当するセリウムおよびテルビウムで活性したオキシ窒化物であつた。この粉末は、例えば紫外線で励起して特有の Tb 放射を示した。更に、この得られたオキシ窒化物粉末を X-線回折分析したところ、この粉末は β シアロン構造を有し、他の相の存在は痕跡にすぎないことを確かめた。

実施例 2

本例を実施例 1 に記載すると全く同様に行つた。しかし、この場合、加熱中に黒鉛粉末を炉に入れた。この結果、炉内を弱還元雰囲気にした。得られた生成物は実施例 1 で得た生成物と同じ式を有し、殆んど同様の発光特性を有していた。また、生成物は β シアロン構造を有していることを確かめた。

実施例 3 ~ 27

実施例 1 および 2 のそれぞれに記載されていると同様に反応を行つて、異なる活性剤元素を有する多数の発光オキシ窒化物を得た。得られた発光オキシ窒化物を表 1 に示す。表 1 には得られた各

窒化物の分子式を示している。また、表 1 の「調製」の項目の欄の 1 は上記実施例 1 (中性雰囲気)による方法を示し、また 2 は実施例 2 (弱還元雰囲気)による方法を示している。更に、表 1 には得られた各発光オキシ窒化物の測定結果を示している。「 λ_{max} 放射」の欄は放射バンドの最大スペクトル (nm) の位置を示しており、「 λ_{exc} 」の欄は励起紫外線の波長 (nm) を示し、また「 η_{rel} 」の欄は波長 λ_{exc} で励起した際に生ずる発光の相対効率を示している (任意単位)。その故、実施例 1 の「 η_{rel} 」を 100 になるようにした。4 つの実施例 (1, 5, 24 および 26) において 254 nm で励起した際の相対量子効率 (%) を測定し、これらの測定値を「 η_{254} 」の欄に示す。

表 1

実施例	分子式	調製	λ_{max} (nm)	λ_{exc} (nm)	η_{rel}	η_{354} (%)
1	$\text{Si}_3\text{Al}_{1.1}\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$	1	545	310	100	81
2	$\text{Si}_3\text{Al}_{1.1}\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$	2	545	310	96	
3	$\text{Si}_3\text{Al}_{1.1}\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$	2	545	310	71	
4	$\text{Si}_3\text{Al}_{1.1}\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$	2	545	310	62	
5	$\text{Si}_3\text{Al}_{1.1}\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$	1	545	310	102	24
6	$\text{Si}_3\text{Al}_{1.1}\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$	1	545	310	220	
7	$\text{Si}_3\text{Al}_{1.1}\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$	1	545	310	37	
8	$\text{Si}_3\text{Al}_{1.1}\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$	1	545	310	6	
9	$\text{Si}_3\text{Al}_{1.1}\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$	1	545	310	20	
10	$\text{Si}_3\text{Al}_{1.1}\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$	2	545	310	18	
11	$\text{Si}_3\text{Al}_{1.1}\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$	1	545	310	5	
12	$\text{Si}_3\text{Al}_{1.1}\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$	2	545	310	5	
13	$\text{Si}_3\text{Al}_{1.1}\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$	1	545	310	4	
14	$\text{Si}_3\text{Al}_{1.1}\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$	1	545	310	5	
15	$\text{Si}_3\text{Al}_{1.1}\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$	1	545	310	6	
16	$\text{Si}_3\text{Al}_{1.1}\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$	1	545	310	10	
17	$\text{Si}_3\text{Al}_{1.1}\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$	2	545	310	18	
18	$\text{Si}_3\text{Al}_{1.1}\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$	1	545	310	43	
19	$\text{Si}_3\text{Al}_{1.1}\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$	2	545	310	17	
20	$\text{Si}_3\text{Al}_{1.1}\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$	1	545	310	80	
21	$\text{Si}_3\text{Al}_{1.1}\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$	1	545	310	57	
22	$\text{Si}_3\text{Al}_{1.1}\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$	1	545	310	85	
23	$\text{Si}_3\text{Al}_{1.1}\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$	1	545	310	54	
24	$\text{Si}_3\text{Al}_{1.1}\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$	1	545	310	47	86
25	$\text{Si}_3\text{Al}_{1.1}\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$	1	545	310	36	
26	$\text{Si}_3\text{Al}_{1.1}\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$	1	545	310	10	28
27	$\text{Si}_3\text{Al}_{1.1}\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$	2	545	310	21	

実施例 28 ~ 31

実施例 1 (中性加熱雰囲気) に記載していると
同様にして発光オキシ窒化物を作った。ただし、
この場合、アルミニウムを銅またはガリウムで
1 部分置換した。かようにして得た 4 種の材料の
分子式を表 2 に示す。これらの 4 種の材料は Tb
で活性化し、548 nm で λ_{max} を有する特有の Tb
放射を示した。表中、「 λ_{exc} 」の欄は測定にお
いて使用した励起放射線の波長を示しており、ま
た「 η 」は波長「 λ_{exc} 」で励起した際の量子効率
(%) を示している。

表 2

実施例	分子式	λ_{exc} (nm)	η (%)
28	$\text{Si}_3\text{AlTb}_{0.5}\text{B}_{1.5}\text{O}_3\text{N}_5$	240	58
29	$\text{Si}_3\text{Al}_{0.98}\text{Tb}_{0.02}\text{B}_2\text{O}_3\text{N}_5$	288	27
30	$\text{Si}_3\text{Al}_{0.97}\text{Tb}_{0.03}\text{BO}_3\text{N}_5$	280	20
31	$\text{Si}_3\text{Al}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}\text{GaO}_3\text{N}_5$	285	10